

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-150170

(43)Date of publication of application : 30.05.2000

(51)Int.Cl.

H05B 33/22

H05B 33/10

H05B 33/14

(21)Application number : 11-313799

(71)Applicant : EASTMAN KODAK CO

(22)Date of filing : 04.11.1999

(72)Inventor : RIAN-SUN FON

RONRU CHEN

JOSEPH K MADASHIRU

(30)Priority

Priority number : 98 186829

Priority date : 05.11.1998

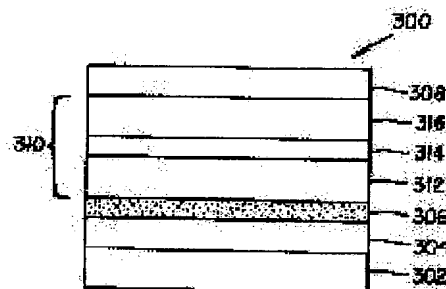
Priority country : US

## (54) FLUOROCARBON CONDUCTIVE POLYMER AND ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polymer thin film, high in conductivity, excellent in matching, exhibiting sufficient durability, and good in adhesiveness to a substrate, by plasma-polymerizing a gaseous fluorocarbon at low frequency.

SOLUTION: A plasma-polymerized polymer branches out to a high extent and is cross-linked. The chemical composition and characteristics of a polymer depend on how monomer molecules are divided and on how fragments are disposed. By changing operation parameters, a desired plasma polymer can be obtained. When a polymer thin film is applied, as a hole carrier medium, to an electroluminescence element in place of an aromatic tertiary amine, hole injection properties are enhanced and operational stability of the element is improved. An organic luminescent element 300 comprises a light-transmitting substrate 302, a light-transmitting anode 304, an organic luminescent structure 310 (including an organic hole carrier layer 312, an organic luminescent layer 314, and an organic electron carrier layer 316), and a cathode 308, and a plasma polymer 306 is sandwiched between the luminescent structure 310 and the ITO anode 304.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-150170

(P2000-150170A)

(43) 公開日 平成12年5月30日 (2000.5.30)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	D
33/10		33/10	
33/14		33/14	A

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平11-313799	(71) 出願人	590000846 イーストマン コダック カンパニー アメリカ合衆国, ニューヨーク14650, ロ チェスター, ステイト ストリート343
(22) 出願日	平成11年11月4日 (1999. 11. 4)	(72) 発明者	リアン・スン フォン アメリカ合衆国, ニューヨーク 14580, ウェブスター, トーマス マリア サーク ル 20
(31) 優先権主張番号	09/186829	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬 (外4名)
(32) 優先日	平成10年11月5日 (1998. 11. 5)		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フルオロカーボン系導電性ポリマー及びエレクトロルミネセンス素子

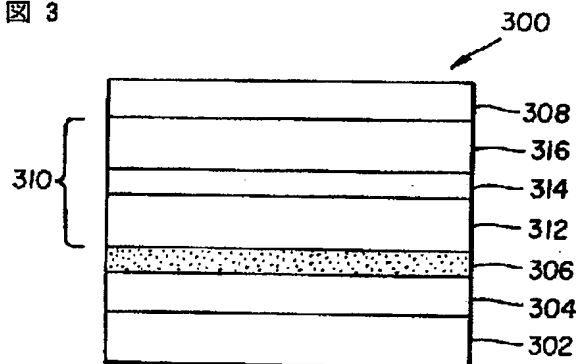
## (57) 【要約】

【課題】 フルオロカーボン系導電性ポリマー及びこれを用いた有機エレクトロルミネセンス素子を提供すること。

【解決手段】 気体状フルオロカーボンのプラズマ重合法により合成されたフルオロカーボン系導電性ポリマー。

(a) 基板、(b) 前記基板の上に形成された導電性アノード、(c) 前記アノードの上に形成された、気体状フルオロカーボンのプラズマ重合法により合成されたフルオロカーボン系導電性ポリマーで形成された正孔輸送層を含む有機系発光構造体、及び(d) 前記有機系発光構造体の上に形成されたカソード、を含んでなるエレクトロルミネセンス素子。

図 3



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 気体状フルオロカーボンのプラズマ重合法により合成されたフルオロカーボン系導電性ポリマー。

【請求項2】 a) 基板、

b) 前記基板の上に形成された導電性アノード、  
c) 前記アノードの上に形成された、気体状フルオロカーボンのプラズマ重合法により合成されたフルオロカーボン系導電性ポリマーで形成された正孔輸送層を含む有機系発光構造体、及び

d) 前記有機系発光構造体の上に形成されたカソード、  
を含んでなるエレクトロルミネセンス素子。

【請求項3】 a) 基板、

b) 前記基板の上に形成された導電性アノード、  
c) 前記アノードの上に形成された、気体状フルオロカーボンのプラズマ重合法により合成されたフルオロカーボン系導電性ポリマーで形成された正孔輸送層と前記正孔輸送層の上に形成された緩衝層とを含む有機系発光構造体、及び

d) 前記有機系発光構造体の上に形成されたカソード、  
を含んでなるエレクトロルミネセンス素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は導電性ポリマーに関する。より詳細には、本発明は、気体状フルオロカーボンの低周波プラズマ重合法により合成された導電性ポリマーに関する。

## 【0002】

【従来の技術】有機物の蒸気にグロー放電を当てることにより重合薄膜を得ることができ、この方法を通常「プラズマ重合法」と呼んでいる。一般に、プラズマ重合薄膜にはいくつかの興味深い特性があり、またその処理には触媒がまったく必要でない。従来より炭化水素系の薄膜に重点が置かれていたが、最近では、フルオロカーボン系に向かう傾向がある。

【0003】ほとんどの場合、プラズマの発生には高周波の発電機が使用されている。有機物蒸気がプラズマ中に導入されると、当該モノマーが非弾性衝突によるエネルギーを獲得して分断され、活性化された小さな分子になる。これらの小さな分子が再結合して巨大分子（ポリマー）を形成し、基板の表面に付着する。この過程で、活性化された電子、イオン及びラジカルを含むプラズマエネルギーの助けを借りてモノマーがポリマーへ成長する。

【0004】プラズマ重合法は薄膜形成法である。プラズマ重合法の特徴は、傷が極めて少ない超薄膜が形成されることである。当該薄膜は通常、架橋されており、不溶性であり、ピンホールを含まず、しかも耐熱性である。スピン塗布法や真空蒸着法に比べ、プラズマ重合法によると、整合性に優れ、耐久性が高く、しかも密着性

が良好な薄層が得られる。

【0005】一般に、プラズマ重合された有機物の薄層は、絶縁性を示し導電性の極めて低い誘電体となる。プラズマ重合されたテトラフルオロエチレンの場合、Vollman及びPollは、 $10^{-17} \sim 10^{-18} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ の範囲にある直流導電率を報告している。Hetzler及びKay (H. YasudaのPlasma Polymerization 参照) は、 $10^{-3} \sim 10^5 \text{ Hz}$  で測定した交流導電率として $10^{-15} \sim 10^{-10} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ を報告している。しかしながら、非常に低い周波数では、導電率は直流値の水準である $10^{-17} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ で安定し、Vollman 及びPollのデータとよく一致する(H. YasudaのPlasma Polymerization 参照)。導電率が低いので、当該材料は一般には誘電体又は腐食防止用コーティングとして用いられる。

【0006】プラズマ重合薄膜にアクセプター分子又はドナー分子をドーピングすることにより導電性を改良しようとする試みがなされたが、成功例はない。導電率が高いプラズマ重合薄膜は、有機ゲルマニウム又は有機金属化合物のような一部の特殊なモノマーからしか形成することができなかった。Knyら(H. YasudaのPlasma Polymerization 参照) は、テトラメチル錫のプラズマ重合により導電性ポリマーを形成したことを報告している。導電率の大きさは、ポリマー薄膜中に存在する錫の量に強く依存している。

【0007】導電性ポリマーの研究は1977年に始まった。最初の報告は、共役系有機ポリマーであるポリアセチレンが、適当な試薬で酸化された時に高水準の導電性を獲得できたというものである。共役系ポリマーの導電性及び電気活性の概念は、ポリアセチレンから、多数の共役系炭化水素及び芳香族複素環式ポリマー、例えばポリ(p-フェニレン)、ポリ(p-フェニレンビニリデン)、ポリ(p-フェニレンスルフィド)、ポリピロール及びポリチオフェンを包含するものへと瞬く間に広がったが、フルオロカーボン系ポリマーでは成功していなかった。導電性ポリマーの製造原理には、共鳴安定化された芳香族分子を電気化学的に酸化する方法、ドーピングと共に構造を変更する方法、及び導電性遷移金属含有ポリマーを合成する方法がある。導電性ポリマーの種類が多いことは、潜在的な用途も多いことになる。例えば、ポリアニリン(PANI)網状構造電極を用いて高性能のポリマー発光ダイオードが製造された。官能化スルホン酸によるプロトン化によって金属エマルジン塩形のPANIを調製すると、一般的な有機溶剤に可溶性の導電性PANI錯体が得られる。しかしながら、プロセスが複雑であることやスピン塗布法の特質が原因で、有機エレクトロルミネセンス(EL)素子の製造には適合しない。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的はフルオロカーボン系導電性ポリマーを提供することにある。本発明の別の目的は、アノードの上に形成された有機発光

構造体を有する有機発光素子を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的は、気体状フルオロカーボンのプラズマ重合法により合成されたフルオロカーボン系導電性ポリマーによって達成される。上記別の目的は、正孔輸送媒体として従来の正孔輸送用芳香族第三アミンに代えてプラズマ重合ポリマー薄膜を使用した素子によって達成される。

【0010】まったく意外なことに、低周波において気体状フルオロカーボンをプラズマ重合すると導電性ポリマー薄膜が得られることが見出された。本発明によって調製された薄膜は、導電性が高く、整合性に優れ、十分な耐久性を示し、しかも基板に対する密着性が良好である。当該プロセスは、導電性ポリマーを製造するための従来法よりもかなり簡便である。さらに驚くべきことに、本発明のポリマー薄膜をエレクトロルミネセンス素子に適用すると、実質的に正孔注入性を向上させ且つ素子の動作安定性を改良することができる。

【0011】

【発明の実施の形態】図面は当然概略的なものである。個々の層の厚さは非常に薄く、しかも各種要素間の厚さの差が極めて大きいので、一定の割合で図示することや都合のよい比率で拡大縮小することができないからである。図1に、導電性ポリマー薄膜を調製するために本発明において用いられるプラズマ蒸着装置10の概略図を示す。装置10にはチャンバー11が含まれる。ポンプ導管12がチャンバーの底板を抜けて制御弁13を介してポンプ14に接続されている。気体導管15は、気体源16、例えばCHF<sub>3</sub>、ガスからの制御されたフルオロカーボンモノマー流をチャンバー内に導入する。その流速はコントローラ17によって調整することができる。チャンバーの圧力は、チャンバーに入る気体流速及びポンプ14によってチャンバーから抜き取られる気体流速をはじめとするいくつかの因子によって決まる。平行な二つの平面電極18、19を使用してグロー放電を持続させる。単一の45kHzの発電機20がフィードスルーを介して上部電極18に電力を供給し、そして基板22を下部電極19の上に配置する。

【0012】フルオロカーボンの気体流を装置内に導入すると、電界下で加速された電子によるモノマー分子の電離によってプラズマが発生する。この場合、モノマー分子はプラズマによって活性化されて分断及び転位によりモノー及びジラジカルを形成し、その後これらのラジカルが互いに再結合して一層大きな分子（ポリマー）を形成する。プラズマ重合法により形成されるポリマーは、高度に枝分かれし且つ高度に架橋される。プラズマ重合体の化学組成及び特性は、いずれもモノマー分子の分断のされ方及びそのフラグメントのプラズマ中での配置のされ方に大きく左右される。したがって、操作パラメーターを変えることによって所望のプラズマ重合体を

達成することができる。

【0013】本実施例では、ロータリー式ポンプを使用して装置を約6.7Pa（50mT）の圧力にまで排気し、その後装置にCHF<sub>3</sub>の気体流を導入した。チャンパー内圧力は気体の供給速度とポンプの排気速度とによって決定し、そしてプラズマ重合を約66.7Pa（500mT）の圧力で行った。周波数45kHzで100Wの電力を使用してプラズマを発生させて重合を開始した。蒸着速度は60nm/分のレンジにあることがわかった。本明細書中の用語「低周波」は500kHz以下の周波数を意味し、これにより気体状フルオロカーボンを重合して導電性ポリマーを形成することができる。

【0014】プラズマ重合法では、ポリマーの付着が基板の性質によって影響を受けることはない。ポリマーは、ガラス、有機ポリマー、半導体、誘電体、金属及び合金の表面に同等に付着する。したがって、表面改質手段としてのプラズマ重合法は基板材料の選択によって制限されることが少ない。

【0015】ロータリー式ポンプを単独で使用しても約1.33×10<sup>-3</sup>Pa（10<sup>-2</sup>mT）程度の低圧に到達し得るが、反応チャンパー内の残存ガスを有効に減少させるのでロータリー式ポンプと高真空ポンプ、例えばターボ分子ポンプとを併用する方が望ましい。残存ガスには、反応チャンパーの壁面に吸収された水蒸気及び空気が含まれる。

【0016】反応チャンパーの設計を変更して基板を効果的に取り扱えるようにすることができる。反応チャンパーとしてはガラス製やステンレススチール製のガラス鐘型又はチューブ型チャンパーを使用することができる。塊状基板の場合にはガラス鐘型チャンパーが都合よく、そして繊維の場合にはチューブ型チャンパーが優れている。

【0017】発電機を用いてプラズマを発生させ、そして重合プロセスにおける原子及び分子を電離させる。ワット数は50～1000Wの範囲であり、そして周波数は、プラズマフルオロカーボンポリマーの導電性に顕著な影響を及ぼすことなく5～500kHzの範囲内で選定することができる。好適な範囲は20～100kHzである。電力は、発電機と容量性又は誘導性の結合様式にある一対の電極を介して反応チャンパーに供給される。

【0018】フルオロカーボン薄膜の調製は、C、F、C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>、CHF<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>及びC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>からなる群より選ばれた一元気体源を使用するか、又は、F/C比の高いフルオロカーボンガスの一種（例えば、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、CF<sub>4</sub>）と重合のためのF/C比を低下させる水素もしくは炭化水素ガスの一種とを含む二元気体源を使用するか、のいずれかによって行うことができる。さらに、フルオロカーボンのプラズマにH<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>又はN<sub>2</sub>を添加することによりプロセスを変更し、所望の機械

的特性及び物理的特性を達成することもできる。

【0019】重合は20～80℃において行われる。実際の温度は、電力や蒸着時間のような操作パラメーターに大きく左右される。得られたポリマー薄膜をさらに処理してその特性を改良又は変更することができる。例えば、ポリマー薄膜に、各種周囲条件下でアニール処理を施すこと、或いはイオン注入のような別の輻射線処理又は追加の酸素、窒素もしくは水素プラズマ処理を施すことができる。

【0020】ポリマー薄膜は主として炭素とフッ素とから形成される。薄膜には、さらに水素並びに／又は少量の窒素及び酸素が含まれていてもよい。本薄膜は導電性であって $10^{-4} \sim 10^{-8} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ の範囲の導電率を示す。45kHzのプラズマにおいて $\text{CHF}_3$ ガスをプラズマ重合により付着した薄膜を、各種技法により調査した。X線光電子分光法(XPS)及び赤外分光法(IR)により、 $\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}$ 及び $\text{C}-\text{CF}$ の各成分を有する架橋分子の存在が示された。薄膜の組成はRFプラズマによる文献報告組成に極めて近いが、当該薄膜は $10^{-5} \sim 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ という非常に高い導電率を示した。二次イオン質量分析法(SIMS)及びラザフォード後方散乱分光法(RBS)のいずれも、薄膜中の不純物量は無視できるレベルであることを示したので、この高い導電性を説明するには不十分である。電子スピン共鳴(ESR)の測定は、RFプラズマで成長させた薄膜よりも45kHzのプラズマで成長させた薄膜の方がスピン密度が高いことを示した。多量の不対電子が、低周波で成長させたプラズマ重合薄膜の電子伝導の原因となっているものと推測される。

【0021】図2を参照する。有機発光素子200(従来技術)は、光透過性基板202を有し、その上に光透過性アノード204が配置されている。有機発光構造体210がアノード204とカソード208の間に形成されている。有機発光構造体210は、順に、有機正孔輸送層212、有機発光層214及び有機電子輸送層216を含む。アノード204とカソード208の間に電位差(図示なし)を印加すると、カソードが電子を電子輸送層216に注入し、そして電子は電子輸送層216及び発光層214を横断する。同時に、アノード204から正孔が正孔輸送層212に注入される。正孔は層212を移動し、そして正孔輸送層212と発光層214の間に形成された接合部において又はその付近で電子と再結合する。移動している電子がその伝導帯から価電子帯に落ちて正孔を充填する時、エネルギーが光として放出され、これが光透過性アノード204及び基板202を通して発せられる。

【0022】光透過性基板202は、ガラス、石英又はプラスチック材料で構築することができる。アノード204は、光透過性且つ導電性の金属酸化物、例えば酸化インジウム、酸化錫又は最適にはインジウム錫酸化物

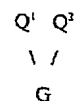
(ITO)で構築することが好ましい。有効な正孔注入電極として機能させるためには、アノード204の仕事関数は4.0eVよりも高いことが必要である。ITOの仕事関数は約4.7eVである。有機発光構造体210は、正孔輸送層212、発光層214及び電子輸送層216を逐次蒸着することによって構築することが好ましい。

【0023】参照によって本明細書の一部とするVanSlykeらの米国特許第4,539,507号の教示に従い、正孔輸送層212は少なくとも一種の芳香族第三アミンを含むことが好ましい。好適な種類の特定の芳香族第三アミンは、二以上の芳香族第三アミン部分を含むものである。このような化合物として下記構造式(I)で示されるものが挙げられる。

【0024】

【化1】

(I)

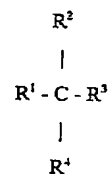


【0025】上式中、 $Q^1$ 及び $Q^2$ は、各々独立に、芳香族第三アミン部分を表し、そしてGは、アリーレン基、シクロアルキレン基、アルキレン基又は炭素-炭素二重結合を表すが、G及び $Q^1$ 及び $Q^2$ の少なくとも一つは、上記の縮合芳香族環部分を含む。特に好ましい態様では、 $Q^1$ 及び $Q^2$ のそれぞれが、アミン窒素原子に結合された縮合芳香族環部分、最適には縮合ナフチル部分、を含む。Gがアリーレン部分である場合には、フェニレン、ビフェニレン又はナフチレン部分であることが好ましい。構造式(I)を満たし且つ二つのトリアリールアミン部分を含有する特に好適な種類のトリアリールアミンは、下記構造式(II)を満たすものである。

【0026】

【化2】

(II)



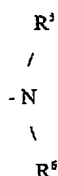
【0027】上式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、各々独立に、水素原子、アリーール基もしくはアルキル基を表すか、又は、 $R^1$ と $R^2$ は共にシクロアルキル基を完成する原子群を表し、そして $R^3$ 及び $R^4$ は、各々独立に、アリーール基であって下記構造式(III)で示されるジアリール置換アミノ基で置換されているものを表す。

【0028】

【化3】

(III)

7

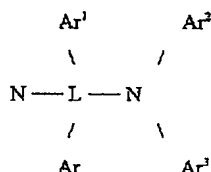


【0029】上式中、 $R^5$  及び  $R^6$  は、各々独立に、特定のアリール基を表す。構造式(III)のアミン窒素原子に結合しているアリール基の少なくとも一方は、上記の縮合芳香族環部分である。特に好適な態様では、 $R^5$  及び  $R^6$  の少なくとも一方が縮合芳香族環部分、最適にはナフチル部分である。別の好適な種類の特定の芳香族第三アミンはテトラアリールジアミンである。好適なテトラアリールジアミンは、アリーレン基を介して結合された、構造式(III)で示されるような2個のジアリールアミノ基を含む。好適なテトラアリールジアミンとして下記構造式(IV)で示されるものが挙げられる。

【0030】

【化4】

(IV)



【0031】上式中、 $Ar$ 、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$  及び  $Ar^3$  は、各々独立に、フェニル、ビフェニル及びナフチルの各部分の中から選ばれ、 $L$ は、二価のナフチレン部分又は  $d$ 。を表し、 $d$ はフェニレン部分を表し、 $n$ は1~4の整数を表し、そして  $L$ が  $d$ 。である場合には、 $Ar$ 、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$  及び  $Ar^3$  のうちの少なくとも一つはナフチル部分である。

【0032】上記構造式(I)、(II)、(III)及び(IV)の各種アルキル、アルキレン、アリーレン及びアリーレン部分は、それぞれ置換されていてもよい。典型的な置換基として、アルキル基、アルコキシ基、アリーレン基、アリーレンオキシ基並びにフッ化物、塩化物及び臭化物のようなハロゲンが挙げられる。各種アルキル及びアルキレン部分は、典型的には約1~6個の炭素原子を含有する。シクロアルキル部分は3~約10個の炭素原子を含有し得るが、典型的には5個、6個又は7個の炭素原子を含有し、例えば、シクロベンチル、シクロヘキシル及びシクロヘプチルの環構造である。アリーレン及びアリーレン部分が縮合芳香族環部分でない場合には、それらはフェニル部分及びフェニレン部分であることが好ましい。

【0033】有機発光構造体210の正孔輸送層の全体

を、上記の特定のタイプの芳香族第三アミンを単独で使用して形成させることができるが、特定の芳香族第三アミンを組み合わせて使用することが有利となり得ること、そして上記の特定のタイプの芳香族第三アミン(ATA)とVanSlykeらの米国特許第4,720,432号に記載されているタイプの芳香族第三アミン、すなわち縮合芳香族環部分を含まない芳香族第三アミン、とを組み合わせて使用できることが認識されている。特記した相違点は別にして、VanSlykeらの米国特許第4,720,432号の教示(本明細書の一部とする)は、一般に本発明のEL素子に適用可能である。

【0034】有用な特定の(縮合芳香族環を含有する)芳香族第三アミンの具体例を以下に列挙する。

ATA-1: 4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

ATA-2: 4, 4''-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]-p-ターフェニル

ATA-3: 4, 4'-ビス[N-(2-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

ATA-4: 4, 4'-ビス[N-(3-アセナフテニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

ATA-5: 1, 5-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ナフタレン

ATA-6: 4, 4'-ビス[N-(9-アントリル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

ATA-7: 4, 4''-ビス[N-(1-アントリル)-N-フェニルアミノ]-p-ターフェニル

ATA-8: 4, 4'-ビス[N-(2-フェナントリル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

ATA-9: 4, 4'-ビス[N-(8-フルオランテニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

ATA-10: 4, 4'-ビス[N-(2-ビレニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

ATA-11: 4, 4'-ビス[N-(2-ナフタセニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

ATA-12: 4, 4'-ビス[N-(2-ベリレニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

ATA-13: 4, 4'-ビス[N-(1-コロネニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

ATA-14: 2, 6-ビス(ジ-p-トリルアミノ)ナフタレン

ATA-15: 2, 6-ビス(ジ-(1-ナフチル)アミノ)ナフタレン

ATA-16: 2, 6-ビス[N-(1-ナフチル)-N-(2-ナフチル)アミノ]ナフタレン

ATA-17: N, N, N', N'-テトラ(2-ナフチル)-4, 4''-ジ-アミノ-p-ターフェニル

ATA-18: 4, 4'-ビス[N-フェニル-N-{4-(1-ナフチル)-フェニル}アミノ]ビフェニル

ATA-19: 4, 4'-ビス[N-フェニル-N-(2

ービレニル) アミノ] ビフェニル

ATA-20: 2, 6-ビス[N, N-ジ(2-ナフチル) アミン] フルオレン

ATA-21: 1, 5-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ] ナフタレン

【0035】有機EL素子の発光層は発光体又は蛍光体を含んでなり、この領域において電子-正孔対が再結合する結果としてエレクトロルミネセンスが発生する。最も単純な構成は、当該発光層が単一成分、すなわち蛍光効率の高い高純度材料からなる構成である。周知の材料は、優れた緑色のエレクトロルミネセンスを発生するトリス(8-キノリナト)アルミニウム(Alq)である。ルミネセンス層の好適な態様は、蛍光色素の一又は二以上の成分をドーブしたホスト材料からなる多成分系材料を含むものである。この方法を採用すると、高効率EL素子を構築することができる。同時に、共通のホスト材料において発光波長の異なる複数の蛍光色素を使用することによって、EL素子の色調を整えることができる。このドーバントの概要については、Tangらの米国特許第4, 769, 292号に、ホスト材料としてAlqを用いるEL素子に関してかなり詳細に記載されている。

【0036】本発明の有機EL素子の電子輸送層を形成するために使用する好適な材料は、金属キレート化オキシノイド化合物であって、オキシシン(一般に8-キノリノール又は8-ヒドロキシキノリンとも呼ばれる)自体のキレートを含む。このような化合物は、高レベルの性能を示すと同時に、薄膜の製作が容易である。

【0037】有機EL素子は、カルシウムやリチウムのような仕事関数が4.0 eVよりも低い任意の金属で構築されたカソードを使用することができる。低仕事関数金属と別の少なくとも一種の金属とを組み合わせたカソードを形成することによって、製造、性能及び安定性の面で意外な利点が実現されている。詳しくは、Tang及びVanSlykeの米国特許第4, 885, 211号(当該開示事項を本明細書の一部とする)を参照されたい。Hungらの米国特許第5, 677, 572号に記載されているように、LiF/Alの二層構造を採用することにより電子注入性が向上する。

【0038】図3を参照する。異なる条件で得られたポリマー薄膜の電子伝導性を試験するために有機発光素子300を構築する。光透過性基板302、光透過性アノード304、順に有機正孔輸送層312、有機発光層314及び有機電子輸送層316を含む有機発光構造体310、並びにカソード308は、図2の従来技術の素子200の各要素202、204、212、214、216、210及び208に相当する。したがって、上記の有機発光素子200と対応する要素並びにその構成及び機能についてさらに説明する必要はない。しかしながら、図2と図3の相違点は、図3の素子には発光構造体

とITOアノードとの間にプラズマポリマー薄膜306が挟み込まれていることである。

【0039】図4を参照する。本発明に従い有機発光素子400を構築する。光透過性基板402、光透過性アノード404並びに、順に導電性ポリマー薄膜412、有機発光層414及び有機電子輸送層416を含む有機発光構造体410が含まれる。当該要素402、404、408、410、414及び416は、図2の従来技術の素子200の各要素202、204、208、210、214及び216に相当する。したがって、上記の有機発光素子200と対応する要素並びにその構成及び機能についてさらに説明する必要はない。しかしながら、本構造体では、小さい分子構造を有する常用の正孔輸送層の代わりに導電性ポリマー薄膜が含まれる。驚くべきことに、このプラズマポリマー薄膜412は、その好適な厚さは30~150 nmの範囲であるが、十分に高い正孔移動度を示す。

【0040】図5を参照する。本発明に従い有機発光素子500を構築する。光透過性基板502、光透過性アノード504並びに、順に導電性ポリマー薄膜512a、薄い緩衝層512b、有機発光層514及び有機電子輸送層516を含む有機発光構造体510が含まれる。当該要素502、504、508、510、514及び516は、図2の従来技術の素子200の各要素202、204、208、210、214及び216に相当する。したがって、上記の有機発光素子200と対応する要素並びにその構成及び機能についてさらに説明する必要はない。しかしながら、本構造体では、小さい分子構造を有する常用の正孔輸送層の代わりに導電性ポリマー薄膜512aが含まれ、そのポリマー薄膜の上を薄い緩衝層512bが覆っている。驚くべきことに、このポリマー薄膜は、その好適な厚さは30~1500 nmの範囲であるが、十分に高い正孔移動度を示す。また、この緩衝層は、その好適な厚さは1~10 nmの範囲であるが、当該素子の動作安定性をかなり改良することができる。

【0041】当該緩衝層は芳香族第三アミンを含有することができる。芳香族第三アミンは、その少なくとも一つが芳香族環の員である炭素原子にのみ結合されている三価窒素原子を少なくとも一つ含有する化合物である。態様の一つとして、芳香族第三アミンはアリアルアミン、例えば、モノアリアルアミン、ジアリアルアミン、トリアリアルアミン、又は高分子量アリアルアミンであることができる。

【0042】上述したように、当該ポリマーは良好な導電性を有し、そして有機エレクトロルミネセンス素子に使用することにより駆動電圧を低下させ且つ動作安定性を改良することができる。当該材料とその調製は特徴的であり、そして他の注入素子において又は、電池用電極、燃料電池、エレクトロクロミクス、化学センサー、



生化学センサー、イオン交換素子、イオン放出素子及び中性子検出をはじめとするエレクトロルミネセンス素子以外の分野において、潜在的な用途を有する。

#### 【0043】

【実施例】本発明を一層理解するために以下の実施例を提供する。簡略化のため、材料及びそれから形成された層を以下のように略記する。

ITO：インジウム錫酸化物（アノード）

NPB：4，4′-ビス-〔N-（1-ナフチル）-N-フェニルアミノ〕-p-フェニル（正孔輸送層）

Alq：トリス（8-キノリノラト-N1，08）-アルミニウム（電子輸送層；ここでは発光層と電子輸送層との複合機能を担う）

MgAg：体積比率10：1のマグネシウム：銀（カソード）

#### 【0044】例1

a) ITO被覆ガラスを市販の洗剤で超音波洗浄し、脱イオン水でリンスし、トルエン蒸気で脱脂し、そして酸素プラズマで3分間処理した。

b) ITO層の上に熱蒸発法で厚さ50nmのAu層を蒸着した。

#### 例2

a) ITO被覆ガラスを市販の洗剤で超音波洗浄し、脱イオン水でリンスし、トルエン蒸気で脱脂し、そして酸素プラズマで3分間処理した。

b) ITO層の上に常用の熱蒸着法で厚さ50nmのNPB正孔輸送層を蒸着した。

c) NPB層の上に熱蒸発法で厚さ50nmのAu層を蒸着した。

#### 例3

a) ITO被覆ガラスを市販の洗剤で超音波洗浄し、脱イオン水でリンスし、トルエン蒸気で脱脂し、そして酸素プラズマで3分間処理した。

b) ITO層の上に気体状CHF<sub>3</sub>を45kHzのプラズマにおいて重合することにより厚さ50nmのプラズマポリマーを蒸着した。

c) ポリマー層の上に熱蒸発法で厚さ50nmのAu層を蒸着した。

#### 【0045】例4

従来技術の有機発光構造体を以下のように構築した。

a) ITO被覆ガラスの光透過性アノードを市販の洗剤で超音波洗浄し、脱イオン水でリンスし、トルエン蒸気で脱脂し、そして酸素プラズマで3分間処理した。

b) ITO層の上に常用の熱蒸着法で厚さ60nmのNPB正孔輸送層を蒸着した。

c) NPB層の上に常用の熱蒸着法で厚さ75nmのAlq電子輸送性発光層を蒸着した。

d) Alq層の上に二つのソース（MgとAg）からの共蒸発法で厚さ200nmのMgAg層を蒸着した。

#### 【0046】例5

有機発光構造体を以下のように構築した。

a) ITO被覆ガラスの光透過性アノードを市販の洗剤で超音波洗浄し、脱イオン水でリンスし、トルエン蒸気で脱脂し、そして酸素プラズマで3分間処理した。

b) ITO層の上に気体状CHF<sub>3</sub>を45kHzのプラズマにおいて重合することにより厚さ10～40nmのプラズマポリマー薄膜を蒸着した。

c) プラズマポリマー薄膜の上に常用の熱蒸着法で厚さ60nmのNPB正孔輸送層を蒸着した。

d) NPB層の上に常用の熱蒸着法で厚さ75nmのAlq電子輸送性発光層を蒸着した。

e) Alq層の上に二つのソース（MgとAg）からの共蒸発法で厚さ200nmのMgAg層を蒸着した。

#### 【0047】例6

本発明による有機発光構造体を以下のように構築した。

a) ITO被覆ガラスの光透過性アノードを市販の洗剤で超音波洗浄し、脱イオン水でリンスし、トルエン蒸気で脱脂し、そして酸素プラズマで3分間処理した。

b) ITO層の上に気体状CHF<sub>3</sub>をRFプラズマにおいて重合することにより厚さ30nmのポリマー薄膜を蒸着した。

c) プラズマポリマー薄膜の上に常用の熱蒸着法で厚さ60nmのNPB正孔輸送層を蒸着した。

d) NPB層の上に常用の熱蒸着法で厚さ75nmのAlq電子輸送性発光層を蒸着した。

e) Alq層の上に二つのソース（MgとAg）からの共蒸発法で厚さ200nmのMgAg層を蒸着した。

#### 【0048】例7

本発明による有機発光構造体を以下のように構築した。

a) ITO被覆ガラスの光透過性アノードを市販の洗剤で超音波洗浄し、脱イオン水でリンスし、トルエン蒸気で脱脂し、そして酸素プラズマで3分間処理した。

b) ITO層の上に気体状CHF<sub>3</sub>を45kHzのプラズマにおいて重合することにより厚さ50nmのプラズマポリマー薄膜を蒸着した。

c) ポリマー薄膜の上に常用の熱蒸着法で厚さ75nmのAlq電子輸送性発光層を蒸着した。

d) Alq層の上に二つのソース（MgとAg）からの共蒸発法で厚さ200nmのMgAg層を蒸着した。

#### 【0049】例8

本発明による有機発光構造体を以下のように構築した。

a) ITO被覆ガラスの光透過性アノードを市販の洗剤で超音波洗浄し、脱イオン水でリンスし、トルエン蒸気で脱脂し、そして酸素プラズマで3分間処理した。

b) ITO層の上に気体状CHF<sub>3</sub>を45kHzのプラズマにおいて重合することにより厚さ50nmのプラズマポリマー薄膜を蒸着した。

c) プラズマポリマー薄膜の上に常用の熱蒸発法で厚さ1～5nmのNPB緩衝層を蒸着した。

d) 緩衝層の上に常用の熱蒸着法で厚さ75nmのAl

q 電子輸送性発光層を蒸着した。

e) Alq 層の上に二つのソース (Mg と Ag) からの共蒸発法で厚さ 200 nm の MgAg 層を蒸着した。

【0050】各素子を、そのアノードとカソードの間に駆動電圧を印加することにより試験した。電流-駆動電圧の関係を測定して図 6、図 7、図 8 及び図 9 に示した。EL 出力と駆動電圧の関係を測定して図 10 に示した。素子の動作安定性を測定して図 11 に示した。

【0051】図 6 では、例 1、例 2 及び例 3 の素子について電流-電圧特性をプロットした。ITO を使用して接点を形成し且つ発電機へのコネクタとして作用させたので、例 1 の I-V 曲線から得られる抵抗値 400 Ω が ITO 系列の抵抗を表す。例 2 と例 3 の素子について測定された I-V 曲線を比較することにより、プラズマポリマーは NPB よりも導電性が高いとの結論が容易に得られた。当該ポリマー薄膜の抵抗率は  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$  の範囲にあることが測定された。

【0052】図 7 では、例 4 と例 5 に記載した素子の電流密度を駆動電圧の関数としてプロットした。図面からわかるように、ITO アノードと正孔輸送層 NPB との間に厚さ 10~40 nm のプラズマポリマー薄膜を挟み込んだ場合には、従来の素子の場合よりも、素子の I-V 曲線の立ち上がりが一層迅速になる。この結果は、気体状フルオロカーボン を 45 kHz のプラズマにおいてプラズマ重合して得られたポリマー薄膜の導電性が非常に高いことを明瞭に示すものである。

【0053】図 8 では、例 6 に記載した素子の電流密度を駆動電圧の関数としてプロットした。このプロットでは電圧を最大 20 V まで上げてても電流は認められず、当該ポリマー薄膜の導電性は極めて低いことを示している。したがって、図面から明らかなように、気体状フルオロカーボン を RF プラズマにおいてプラズマ重合して得られたポリマー薄膜は非導電性であり、プラズマ重合した有機薄膜は絶縁性を有する誘電体となるという文献報告と一致する。

【0054】図 9 と図 10 は、常用の正孔輸送材料の代わりに導電性ポリマーを使用できることを示すものである。図 9 は、例 4 と例 7 の素子について測定した電流密度-電圧特性を示す。図面から明らかなように、電圧が同一の場合、ポリマー系正孔輸送層を含む素子は NPB 系正孔輸送層を含む素子よりも電流密度が高い。その上、図 10 に示したように、ポリマー薄膜を含む素子は NPB 系の素子よりも量子効率も高くなる。

【0055】図 11 は、例 4 と例 8 の素子について動作安定性をプロットしたものである。 $20 \text{ mA}/\text{cm}^2$  の一定電流で素子を動作させ、EL 出力を絶えずモニターした。プラズマポリマーで形成された正孔輸送層及び 5 nm の緩衝層を含む素子は、常用の NPB で形成された正孔輸送層を含む素子よりも良好な動作安定性を示した。本発明を特定の好ましい具体的態様に特に参照しな

がら詳説したが、本発明の精神及び範囲内において変更が可能であることを理解されたい。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に用いられるプラズマ重合装置の概略図である。

【図 2】発光構造体を ITO アノードの上に蒸着した有機発光素子 (従来技術) の概略図である。

【図 3】発光構造体を ITO アノードの上に蒸着し、発光構造体と ITO アノードの間にフルオロカーボンポリマー薄膜を挟み込んだ有機発光素子の概略図である。

【図 4】発光構造体を ITO アノードの上に蒸着し、正孔輸送層としてフルオロカーボンポリマー薄膜を含む有機発光素子の概略図である。

【図 5】発光構造体を ITO アノードの上に蒸着し、フルオロカーボンポリマーで形成された正孔輸送層と当該ポリマー薄膜の上を覆う薄い緩衝層とを含む有機発光素子の概略図である。

【図 6】層状構造体 Au/ITO、Au/フルオロカーボンポリマー/ITO 及び Au/NPB/ITO に電圧を印加した場合の電流-電圧の関係を示すグラフである。

【図 7】ポリマー薄膜を 45 kHz プラズマにおいて調製した図 2 及び図 3 の有機発光素子の電流-電圧の関係を示すグラフである。

【図 8】ポリマー薄膜を 13.6 MHz プラズマにおいて調製した図 2 及び図 3 の有機発光素子の電流-電圧の関係を示すグラフである。

【図 9】ポリマー薄膜を 45 kHz プラズマにおいて調製した図 2 及び図 4 の有機発光素子の電流-電圧の関係を示すグラフである。

【図 10】ポリマー薄膜を 45 kHz プラズマにおいて調製した図 2 及び図 4 の有機発光素子の EL 出力-電流の関係を示すグラフである。

【図 11】図 2 及び図 5 の有機エレクトロルミネセンス素子の動作時間を関数とした EL 出力を示すグラフである。

【符号の説明】

10...プラズマ重合装置

11...チャンバー

12...ポンプ導管

13...制御弁

14...ポンプ

15...気体導管

16...気体源

17...制御弁

18...上部電極

19...底部電極

20...発電機

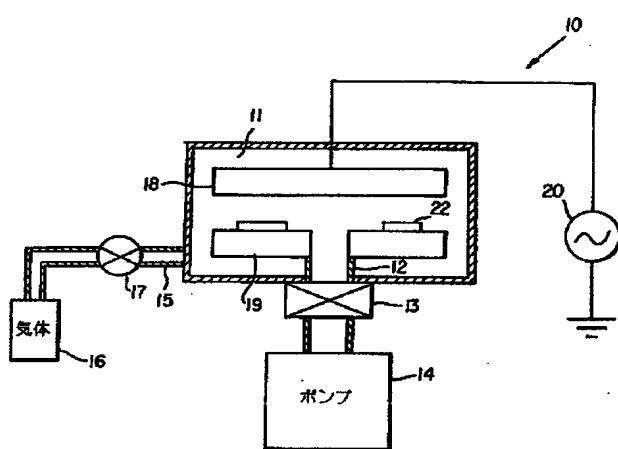
22...基板

200...有機発光素子 (従来技術)

15

202…光透過性基板  
 204…光透過性アノード  
 208…カソード  
 210…有機発光構造体  
 212…正孔輸送層  
 214…発光層  
 216…電子輸送層  
 300…有機発光素子（試験用構造）  
 302…光透過性基板  
 304…光透過性アノード  
 306…プラズマポリマー  
 308…カソード  
 310…有機発光構造体  
 312…正孔輸送層  
 314…発光層  
 316…電子輸送層  
 400…有機発光素子

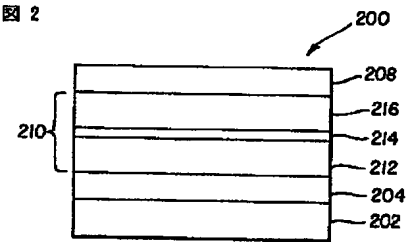
【図1】



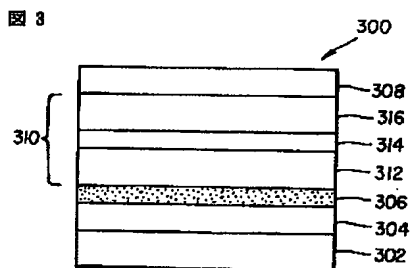
16

\* 402…光透過性基板  
 404…光透過性アノード  
 408…カソード  
 410…有機発光構造体  
 412…プラズマポリマー  
 414…発光層  
 416…電子輸送層  
 500…有機発光素子  
 502…光透過性基板  
 504…光透過性アノード  
 508…カソード  
 510…有機発光構造体  
 512a…導電性プラズマポリマーで形成された正孔輸送層  
 512b…薄い緩衝層  
 514…発光層  
 \* 516…電子輸送層

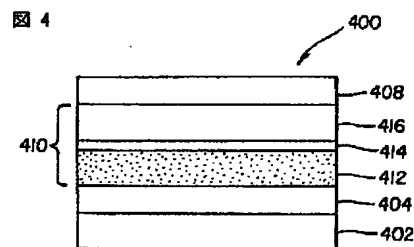
【図2】



【図3】

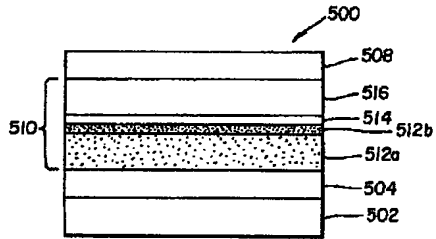


【図4】



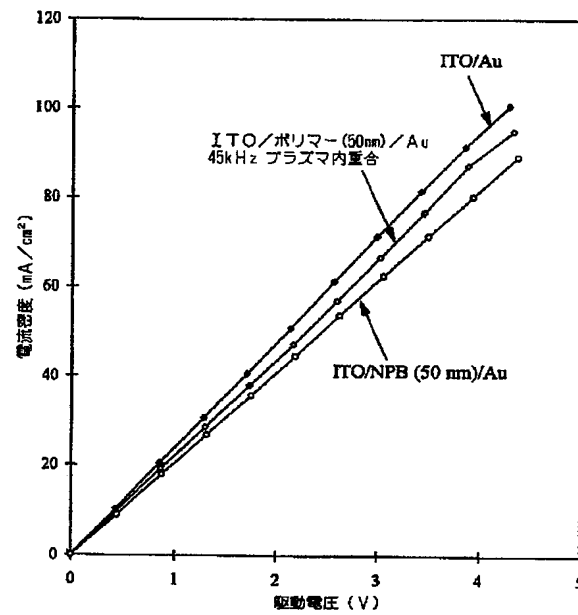
【図5】

図 5



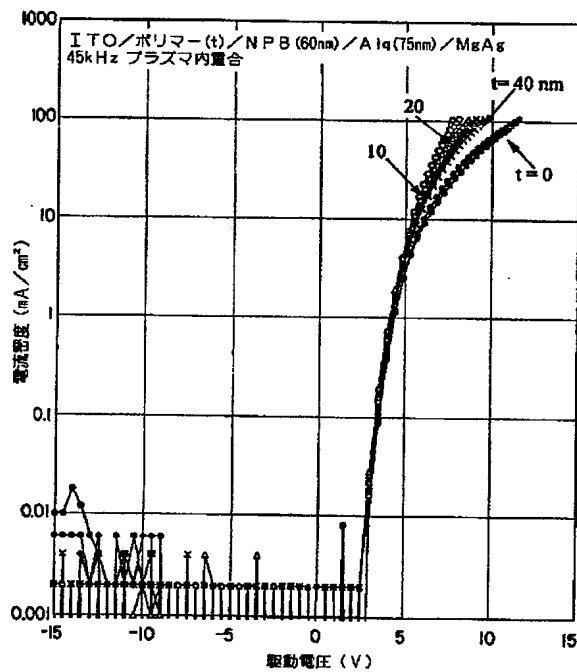
【図6】

図 6



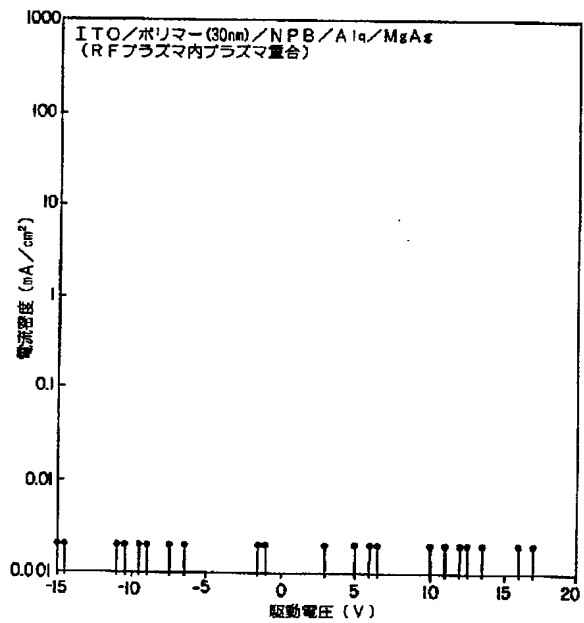
【図7】

図 7

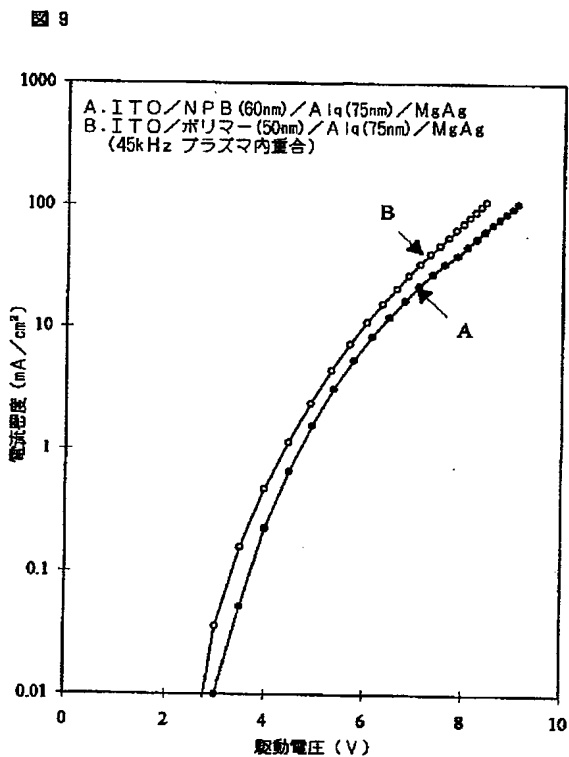


【図8】

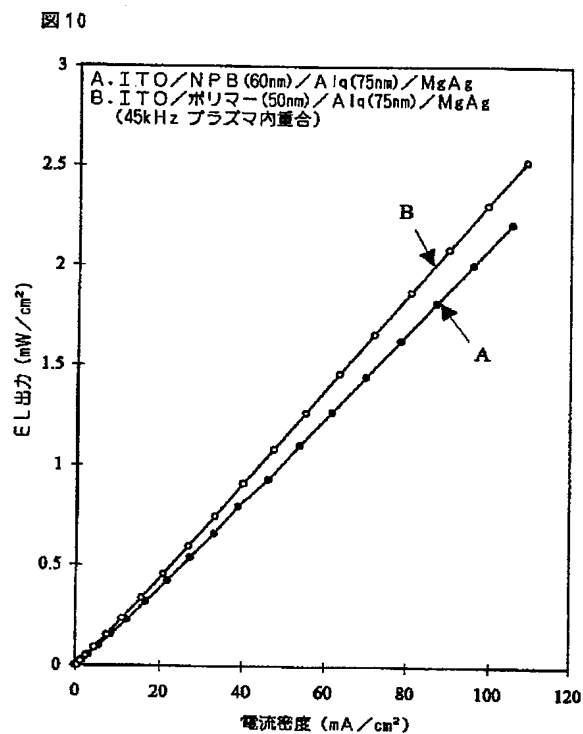
図 8



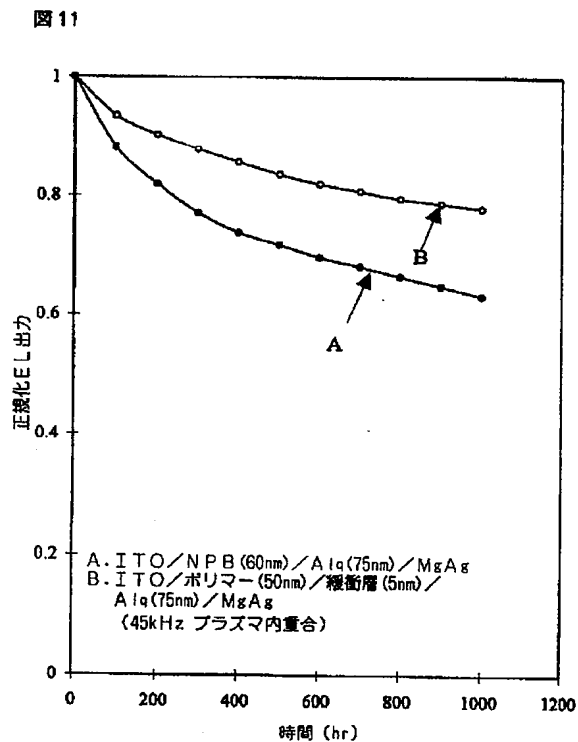
【図9】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(72)発明者 ロンル チェン  
アメリカ合衆国, ニューヨーク 14580,  
ウェブスター, トーマス マリア サーク  
ル 20

(72)発明者 ジョセフ ケイ マダシル  
アメリカ合衆国, ニューヨーク 14621,  
ロチェスター, リースターシャー ロー  
ド 164